

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316286

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C08L 53/02

C08L 53/02

C08F 8/50

C08K 5/00

C08K 5/01

C08K 5/20

C08L 23/00

C08L 23/00

(21)Application number : 08-130390

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1996

(72)Inventor : HAMANAKA TATSURO
IJICHI YASUTO

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND COMPOSITE MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic elastomer composition and composite moldings that are very elastic as less than 45 Shore durometer hardness as a thermoplastic elastomer, free of such problems as tacky touch and bleeding of a softener, and has higher mechanical strength.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition comprises (a) 100 pts.wt. of a block copolymer composed of polymer blocks (A) consisting of aromatic monoalkenyl or monoalkenylidene hydrocarbon polymers, and polymer blocks B consisting of partially or completely hydrogenated aliphatic conjugated diene hydrocarbon polymers, (b) 50-400 pts.wt. of an oil-extended olefin-based copolymer rubber that contains 20-150 pts.wt. mineral oil-based softener per 100 pts.wt. of the olefin-based copolymer rubber, (c) 2-100 pts.wt. of polyolefin resin, and (d) 50-350 pts.wt. of a mineral oil-based softener, and in order to obtain this thermoplastic elastomer composition, a mixture of the whole quantity of component (b) and a part or while quantity of components (a) and (c) is heat-treated in the presence of an organic peroxide to partially crosslink the polymer mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316286

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

| | | | |
|-------------------------------------|------|------------|-----|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
| C08L 53/02 | LLY | C08L 53/02 | LLY |
| | LLW | | LLW |
| C08F 8/50 | MHY | C08F 8/50 | MHY |
| C08K 5/00 | | C08K 5/00 | |
| 5/01 | | 5/01 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-130390 | (71) 出願人 | 000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)5月24日 | (72) 発明者 | 浜中 達郎 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 伊地知 靖人 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 久保山 隆 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物および複合成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 T P EとしてショアーA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、軟化剤のブリード等の問題がなく、さらに機械的強度のより優れた熱可塑性樹脂組成物および複合成形体。

【解決手段】 (a) 芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体からなる重合体ブロックAと部分的にまたは完全に水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体からなる重合体ブロックBからなるブロック共重合体100重量部、(b) オレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム50～400重量部、(c) ポリオレフィン樹脂2～100重量部、および、(d) 鉱物油系軟化剤50～350重量部からなる組成物であり、かつ、(b)成分の全量と、成分(a)及び(c)の一部、又は全量、及び有機パーオキシドの存在下で熱処理して部分架橋せしめた組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 数平均分子量5,000~125,000の芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体からなる重合体ブロックAを少なくとも2つ有し、かつ、数平均分子量10,000~800,000の部分的にまたは完全に水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体からなる重合体ブロックBを少なくとも1つ有する構造からなる選択的に水素添加されたブロック共重合体100重量部、

(b) 100℃ムーニー粘度(M_{L1+1}, 100℃)が、150~350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量当たり、鉱物油系軟化剤を20~150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム50~400重量部、

(c) ポリオレフィン樹脂2~100重量部、および、

(d) 鉱物油系軟化剤50~350重量部からなる組成物であり、かつ、これらの各成分のなかで、まず成分(a)~(d)のうち、少なくとも(b)成分の全量と、成分(a)の一部、又は全量、及び成分(c)の一部又は全量の混合物を有機パーオキシサイドの存在下で熱処理して部分架橋せしめ、ついでこの部分架橋物と残りの成分とを配合してなり、硬度がショアーA硬度で45未満であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物100重量部に

(e) ポリオレフィン用帯電防止剤を0.03~2重量部添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 請求項1記載の組成物100重量部に

(f) 高級脂肪酸アミドを0.03~2重量部添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 請求項1記載の組成物100重量部に

(e) ポリオレフィン用帯電防止剤、0.03~2重量部および(f) 高級脂肪酸アミドを0.03~2重量部添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 ポリオレフィン樹脂(c)が、ポリプロピレン樹脂又はプロピレン- α -オレフィン共重合体樹脂である請求項1~4のうちの1の請求項記載の組成物。

【請求項6】 (d) 鉱物油系軟化剤が、パラフィン系軟化剤である請求項1~4のうちの1の請求項記載の組成物。

【請求項7】 請求項1~4のうちの1の請求項記載の組成物と熱可塑性樹脂が熱融着している複合成形体。

【請求項8】 熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂である請求項7記載の複合成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱可塑性エラストマ

ー組成物に関する。さらに詳しくは、ショアーA硬度で45未満の非常に優れた柔軟性を有し、かつベタツキ、軟化剤のブリード等の問題が無く、機械的物性がより優れた熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性エラストマー（以下、TPEと云う。）は加硫工程が不要であり、通常の熱可塑性樹脂の成形機で加工が可能と云う特徴を生かして自動車部品、家電部品、或は雑貨等を始めとする広い分野に於いて用途が開発されてきている。

【0003】 こうした中で最近、人が直接触れる部位には、より柔軟性に優れた材料の方が感触が優れるとして好まれる傾向に有る。しかしながら、従来存在するTPEは種々のものがあるが、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なものを得ようとするときさまざまな問題があった。例えばオレフィン系TPE組成物は、特開昭48-26838号公報等により公知であるが、更に本発明者らは特開平1-103639号に於いて、100℃ムーニー粘度(M_{L1+1}, 100℃)が、150~350であるオレフィン系共重合体ゴムを使用して柔軟性、機械的強度、圧縮永久歪み等のバランスを改良した組成物を提案している。しかしこの方法を用いてもショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なものを得ようすると成形品の外観が悪化するなどの限界があった。

【0004】 一方、スチレン系TPEとしては特開昭50-1472号、特開昭52-6551号公報等で水添ブロック共重合体、ポリオレフィン樹脂、及び鉱物油系軟化剤からなる組成物が公知である。この組成物は、常温で良好なゴム弾性を有し、成形加工性も良好である。更に軟化剤を増量することによりショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なものを得ることも可能である。しかしこの組成物に於いても、軟化剤を増量することが軟化剤のブリードを招き、また成形品表面のベタツキ感が悪化する欠点がある。この成形品のベタツキと類似の問題であるペレットの互着に対して、本発明者らは特開昭62-81443号公報に於いて高級脂肪酸アミドを添加する方法を提案している。ただしこの方法でも軟化剤の含有量の多いショアーA硬度で45未満の組成物では、ベタツキ感は減少するが成形品での軟化剤のブリードは発生し、限界があった。

【0005】 また、上記オレフィン系TPEと、水添ブロック共重合体の配合物を代表とするスチレン系TPEのブレンド物は、特開昭59-6236号公報で公知である。これは、水添ブロック共重合体とパーオキシサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム、非芳香族系ゴム用軟化剤、パーオキシサイド分解型オレフィン系樹脂等の各成分を、まず水添ブロック共重合体を除く各成分のうち、少なくともパーオキシサイド架橋型オレフィン系共重合体の全量を有機パーオキシサイドの存在下で熱処理して部分架橋せしめ、次いでこの部分架橋物と水添ブロック共重

合体及び、残りの成分とを配合することを特徴としている。なお、この方法は明細書によると、パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴムとして用いられるゴムのムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) は、10～120との記載がある。更に得られる組成物は柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度および成形加工性に優れるとの記載があり、必ずしもベタツキ感が改良されることが報告されているわけではないが、本発明者らはこの範囲のゴムを用いて同方法によりショアーA硬度で45未満のものを作成したが、その形成品はベタツキ感があり、望ましいものではなかった。

【0006】そこで我々は、特開平3-292342号公報により、オレフィン系TPEとして100℃ムーニー粘度が150～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴムを用いることにより、このベタツキ感が改良されることを提案している。しかし柔軟化を図る余り機械的強度、伸びの高い物性は得られ難く、場合により問題が生じることがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状において本発明が解決すべき課題は、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟なTPEの、その形成品に於いてベタツキ感があり、また機械的物性が低いことを解決する点にある。本発明の目的は、TPEとしてショアーA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、軟化剤のブリード等の問題がなく、さらに機械的強度のより優れた熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物を用いた複合成形体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、オレフィン共重合体ゴムと水添ブロック共重合体の一部または全量及びポリオレフィン樹脂の混合物の部分架橋物と、鉱物油系軟化剤を含む配合物に於いて、オレフィン系共重合体ゴムとして特定のムーニー粘度を有するオレフィン系共重合体ゴムに特定の鉱物油系軟化剤を含有させた油展オレフィン系共重合体ゴムを用い、更にポリオレフィン用帯電防止剤及び／または高級脂肪酸アミドを添加することにより、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、等の問題がなく、機械的物性がより優れることを見出し、本発明を完成することに至った。

【0009】即ち、本発明のうちの発明は、

(a) 数平均分子量5,000～125,000の芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体からなる重合体ブロックAを少なくとも2つ有し、かつ、数平均分子量10,000～800,000部分的にまたは完全に水素添加された脂肪族共役ジエン炭化水素重合体からなる重合体ブロックBを少なくとも

1つ有する構造からなる選択的に水素添加されたブロック共重合体100重量部

(b) 100℃ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃)

が、150～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム50～400重量部

(c) ポリオレフィン樹脂2～100重量部

(d) 鉱物油系軟化剤50～350重量部

からなる組成物であり、かつ、これらの各成分のなかで、まず成分(a)～(d)のうち、少なくとも(b)成分の全量と、成分(a)の一部、又は全量及び成分

(c)の一部又は全量の混合物を有機パーオキサイドの存在下で熱処理して部分架橋せしめ、ついでこの部分架橋物と残りの成分とを配合してなり、硬度がショアーA硬度で45未満であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物、および該組成物100重量部に対しさらに(e)ポリオレフィン用帯電防止剤0.03～2重量部および／または(f)高級脂肪酸アミド0.03～2重量部を添加してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に係るものである。

【0010】また、本発明のうちの他の発明は、上記の組成物と熱可塑性樹脂が熱融着している複合成形体に係るものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

(i) 本発明において使用される水素添加されたブロック共重合体(a)の芳香族モノアルケニルまたはモノアルケニリデン炭化水素重合体ブロックAを構成する単量体は、スチレン、 α -メチルスチレンまたは第3-ブチルスチレン等であり、脂肪族共役ジエン炭化水素重合体ブロックBを構成する単量体は、ブタジエンまたはイソプレン等である。かかる水添ブロック共重合体の代表例は、スチレン-ブタジエン-スチレンの水素添加物でSEBS等の略称で呼ばれるもの、スチレン-イソプレン-スチレンの水素添加物でSEPS等の略称で呼ばれるもの等があり、米国シェルケミカル社より、クレイトン-G(KRATON-G)、クラレよりセプトン、旭化成よりタフテックという商品名でそれぞれ市販されているものがある。

【0012】本発明に用いる水添ブロック共重合体としては最終製品におけるベタツキが少ないという観点よりSEPSタイプが好ましい。この水添ブロック共重合体はその全量を部分架橋する混合物に添加しても良いが、ややベタツキ感が悪化する。一方、部分架橋する混合物に添加せずに、全量第2の工程で添加すると機械的物性が低くなる。従って架橋する混合物には水添ブロック共重合体の一部を添加し、残りは部分架橋しない状態で混合するのがより好ましい。部分架橋する混合物に添加する割合は、用いられる用途に応じ異なるが、水添ブロッ

ク共重合体全体の 5 % ~ 9 5 % が好ましい。

【 0 0 1 3 】 (i i) 次に本発明の油展オレフィン系共重合体ゴム (b) で使用されるオレフィン系共重合体ゴムとは、例えばエチレン-プロピレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴム、エチレン-ブテン-非共役ジエン系ゴム、プロピレン-ブタジエン系共重合体ゴムの如く、オレフィンを主成分とする無定型ランダムな弾性共重合体である。これらの中で、特にエチレン-プロピレン-非共役ジエン系ゴムが好ましい。非共役ジエンとしてはジシクロペタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等があるが、特にエチリデンノルボルネンが好ましい。より具体的な例としては、プロピレン含有量が 1 0 ~ 5 5 重量%、好ましくは 2 0 ~ 4 0 重量%、エチリデンノルボルネン含有量が 1 ~ 3 0 重量%、好ましくは 3 ~ 2 0 重量%のエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム (以下「EPDM」という。) であり、且つその 1 0 0 °C ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 1 0 0 °C) が、1 5 0 ~ 3 5 0、好ましくは 1 7 0 ~ 3 0 0 である。

【 0 0 1 4 】 プロピレン含有量が 1 0 重量%より少ないと柔軟性が失われ、5 5 重量%より多いと機械的特性が低下する。エチリデンノルボルネン含有量が 1 %より少ないと機械的特性が低下し、3 0 重量%より多いと射出成形性が低下する。1 0 0 °C ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 1 0 0 °C) が、1 5 0 より低いと最終成形品に於けるベタツキ感が悪化する。然るに、ムーニー粘度が 1 5 0 ~ 3 5 0 の EPDM を用いると、ベタツキが改良され、機械的特性も改善される。なお、EPDM は公知の方法で製造されたものを用いることができる。

【 0 0 1 5 】 (i i i) 本発明の油展オレフィン系共重合体ゴムで使用される鉱物油系軟化剤とは、加工性の改良や機械的特性を改良する目的で配合される高沸点の石油留分でパラフィン系、ナフテン系又は芳香族系等があるが、パラフィン系が特に好ましく用いられる。芳香族成分が多くなると汚染性が強くなり、透明製品或は明色製品を目的とする用途に限界を生じ、好ましくない。

【 0 0 1 6 】 (i v) 本発明において油展オレフィン系共重合体ゴム (b) は、オレフィン系共重合体ゴム 1 0 0 重量部あたり鉱物油系軟化剤を 2 0 ~ 1 5 0 重量部、好ましくは 3 0 ~ 1 2 0 重量部含有するものである。2 0 重量部より少ないと、ショアー A 硬度で 4 5 未満の非常に柔軟なものを得る為に、次の工程で鉱物油系軟化剤 (d) を多量に添加する必要がある、その結果、ベタツキ感が悪化する。一方、1 5 0 重量部より多くなると可塑性が著しく増加し、部分架橋物とした後に於ても、互着等の問題が生じ、その取扱いに支障をきたす。

【 0 0 1 7 】 オレフィン系共重合体ゴムの油展方法は公知の方法が用いられる。例えば、ロールやバンパリーミキサーのような装置を用い、オレフィン系共重合体ゴム

と鉱物油系軟化剤を機械的に混練する方法で油展する方法、あるいはオレフィン系共重合体ゴム溶液に所定量の鉱物油系軟化剤を添加し、その後、スチームストリッピング等の方法により脱溶媒して得る方法などがある。このうち好ましい油展方法としてはオレフィン系共重合体ゴム溶液を用いる方法であり、オレフィン系共重合体ゴム溶液は重合で得られるオレフィン系共重合体ゴム溶液を用いる方が、操作が容易である。

【 0 0 1 8 】 (V) 本発明において使用されるポリオレフィン樹脂 (c) は、ポリプロピレン樹脂又はプロピレンと炭素数が 2 個以上の α -オレフィンとの共重合体樹脂である。炭素数が 2 個以上の α -オレフィンの具体例としてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクタン等がある。これらポリオレフィン樹脂のメルトフローレートは 0. 1 / 1 0 0 g / 1 0 分であり、好ましくは 0. 5 ~ 5 0 g / 1 0 分の範囲である。メルトフローレートが 0. 1 g / 1 0 分より小さくても 1 0 0 g / 1 0 分大きくても加工性に問題点が生じてくる。

【 0 0 1 9 】 又、本発明の油展オレフィン系共重合体ゴム (b) と水添ブロック共重合体 (a) の一部または全量及びポリオレフィン樹脂 (c) の一部または全量を、有機パーオキシドの存在下で熱処理してなる部分架橋物に於いて、ポリオレフィン樹脂 (c) の量が 5 重量%より少ないと流動性が低下して成形品の外観不良を招く。

【 0 0 2 0 】 (v i) 油展オレフィン系共重合体ゴム (b)、水添ブロック共重合体 (a) の一部または全量及びポリオレフィン樹脂 (c) の一部又は全量からなる混合物を部分架橋させる有機パーオキシドとしては、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3, 1, 3-ビス (t-ブチルパーオキシ) イソプロピルベンゼン、1, 1-ジ (t-ブチルパーオキシ) 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (パーオキシベンゾイル) ヘキシ-3, ジクミルパーオキシド等がある。これらの中では臭気性、スコッチ性の点で特に 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサンが好ましい。

【 0 0 2 1 】 有機パーオキシドの添加量は油展オレフィン系共重合体ゴム (b) と水添ブロック共重合体 (a) 及びポリオレフィン樹脂 (c) の合計 1 0 0 重量部に対して 0. 0 0 5 ~ 2. 0 重量部、好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 6 の範囲で選ぶことが出来る。0. 0 0 5 重量部未満では架橋反応の効果が小さく、2. 0 重量部を超えると反応の制御が難しく、又経済的にも有利ではない。

【 0 0 2 2 】 (v i i) 本発明に於ける油展オレフィ

ン系共重合体ゴム (b) と水素添加ブロック共重合体 (a) の一部または全量、及びポリオレフィン樹脂 (c) の一部または全量の混合物の部分架橋物を製造する際に、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、トリレンビスマレイミド、P-キノンジオキシム、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン等のパーオキサイド架橋助剤、又はジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性のビニルモノマーを配合することが出来る。このような化合物の配合により、均一且つ緩和な架橋反応と、オレフィン系共重合体ゴムとポリオレフィン樹脂との間で反応が起こり、機械的物性を向上させることが可能である。

【0023】パーオキサイド架橋助剤又は多官能性ビニルモノマーの添加量は油展オレフィン系共重合体ゴムと水添ブロック共重合体及びポリオレフィン樹脂の合計100重量部に対して、0.01~4.0重量部の範囲で選ぶことが出来る。好ましくは0.05~2.0重量部である。0.01重量部未満では効果が現れ難く、4重量部を超えることは経済的に有利ではない。

【0024】(ix) 本発明の第2の工程、すなわち、油展オレフィン系共重合体ゴム (b)、水素添加ブロック共重合体 (a) の一部または全量、ポリオレフィン樹脂 (c) の一部又は全量からなる部分架橋物と、水素添加されたブロック共重合体 (a) の残り及び鉱物油系軟化剤 (d) 等を混合する工程に於て使用される鉱物油系軟化剤 (d) とは、加工性の改良や機械的特性を改良する目的で配合される高沸点の石油留分でパラフィン系、ナフテン系又は芳香族系等があるが、パラフィン系が特に好ましく用いられる。芳香族成分が多くなると汚染性が強くなり、透明製品或は白色製品を目的とする用途に限界を生じ、好ましくない。この鉱物油系軟化剤

(d) は、油展オレフィン系共重合体ゴムの中の鉱物油系軟化剤と同じものを用いてもよいし、粘度等が異なるものを用いてもよい。

【0025】(ix) 本発明において添加するポリオレフィン用帯電防止剤 (e) の具体例として以下のようなものがある。すなわち、(イ) 第一級アミン塩、第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、ピリジン誘導体等のカチオン系のもの、(ロ) 硫酸化油、石ケン、硫酸化エステル油、硫酸化アミド油、オレフィンの硫酸エステル塩類、脂肪アルコール硫酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン系のもの、(ハ) 多価アルコールの部分的脂肪酸エステル、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪アミ

ノまたは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール等の非イオン系のもの、

(ニ) カルボン酸誘導体、イミダゾリン誘導体等の両性系のものが一般に使用可能であるが、特に非イオン系、中でもポリオキシエチレンアルキルアミンやポリオキシエチレンアルキルアミドないしそれらの脂肪酸エステル、グリセリンの脂肪酸エステル等が好ましい。

【0026】上記の帯電防止剤は、単一の種類のものを用いても、2種以上の混合物を用いても良い。また、その添加量は本発明の熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、約0.03~2重量部、好ましくは約0.04~1重量部添加される。添加割合をこれ以上にすると、表面への滲出、熱可塑性エラストマーの物性低下がおり、好ましくない。この帯電防止剤の添加により、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟な成形品に於て、更にベタツキ感のない成形品が得られる。また、ベタツキ感及び軟化剤のブリードがなくなることによる埃等の付着が減少すると同時に、帯電防止剤本来の働きである帯電性が減少し、帯電による埃の付着も減少する。一方、成形品表面の性状として、滑り性が望まれる場合があるが、これに対しては帯電防止剤と同時に高級脂肪酸アミドを併用することができる。但し、この組成物の一成分として、オレフィン系共重合体ゴムを含んで動的に熱処理された部分架橋物を使用せずに、水素添加ブロック共重合体 (a) とポリオレフィン樹脂 (c) 及び鉱物油系軟化剤 (d) の配合物のみでショアーA硬度で45未満の非常に柔軟な成形品を得ようとする、帯電防止剤 (e) を添加しても軟化剤のブリードは避けられない。

【0027】また、オレフィン系共重合体ゴムとポリオレフィン樹脂 (b) の部分架橋物を用いる場合であっても、オレフィン系共重合体ゴムとして、ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が10~120の通常のものを用いたのでは、ショアーA硬度で45未満の非常に柔軟な成形品に於て、ベタツキ感、機械的強度等で良好なものが得られない。

【0028】従って、これらのバランスを考慮した成形品を得るためには、オレフィン系共重合体ゴムとしてムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が150~350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部あたり鉱物油系軟化剤を20~150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム (b) の使用が必須である。

【0029】(X) 本発明において添加する高級脂肪酸アミド (f) の具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの飽和脂肪酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブライジン酸アミド、エライジン酸アミ

ドなどの不飽和脂肪酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドなどのビス脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0030】特に好ましい高級脂肪酸アミドとしては、融点が約70℃から110℃の範囲の化合物である。上記の高級脂肪酸アミドの添加量は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、約0.03～2重量部、好ましくは約0.04～1重量部添加される。添加割合をこれ以上にすると、表面への高級脂肪酸アミドの滲出、熱可塑性エラストマーの物性低下がおり、好ましくない。

【0031】(x i) 次に、本発明の熱可塑性エラストマー(TPE)組成物の具体的な製造方法につき以下説明する。

【0032】本発明のTPE組成物の製造に於ては、部分架橋物を製造する第1工程と、得られた部分架橋物と残りの成分とを配合する第2工程よりなる。

【0033】まず、第1工程に於ては、油展オレフィン系共重合体ゴム(b)、水素添加ブロック共重合体(a)の一部または全量、ポリオレフィン樹脂(c)の一部または全量、及び有機パーオキサイド、必要に応じて更に架橋助剤等を特定の割合で混合し、動的に熱処理する。即ち溶融して混練する。混合混練装置としては従来より公知の非開放型バンバリーミキサー、二軸押出機等が用いられる。混練温度は150℃～300℃で1～30分位行えばよい。

【0034】油展オレフィン系共重合体ゴム(b)、水素添加ブロック共重合体(a)ポリオレフィン樹脂(c)、及び有機過酸化物等を混合、混練する際の好ましい方法としては、油展オレフィン系共重合体ゴム(b)と水素添加ブロック共重合体(a)の一部または全量及びポリオレフィン樹脂(c)の一部または全量の混合物、必要により更に架橋助剤等を所定の割合で配合し、公知の非開放型混練機のバンバリーミキサー等を用いて150～250℃の温度範囲で充分混練均一化を図った後、この組成物を有機パーオキサイドとタンブラー又はスーパーミキサー等の密閉式混合機で十分にブレンドする。次いで、このブレンド物を強混練力の得られる二軸押出機を用いて、200℃～300℃で動的に熱処理をして得ることが出来る。

【0035】次に第2工程では、第1工程で得られた部分架橋物と残りの成分、すなわち水素添加されたブロック共重合体(a)の残り、ポリオレフィン樹脂(c)、鉱物油系軟化剤(d)とを混練する。この混練には、2軸押出機、バンバリーミキサー、ロール等が用いられる。なお、特公昭59-6236号公報に開示されているように、部分架橋物以外の成分を予め混練しておき、この混練物と部分架橋物をドライブレンドする方法も適用できる。また、本発明に於ける帯電防止剤(e)及び

／または高級脂肪酸アミド(f)の添加は、上記のいずれの工程で添加してもよく、さらにポリオレフィン樹脂でマスターバッチ化したものを添加したり、最終ベレットに表面にドライブレンドにより付着させる方法も適用できる。

【0036】本発明のTPE組成物には必要に応じて、無機充填剤、酸化防止剤、耐候剤、着色顔料等の副資材を配合することができる。副資材は本組成物を製造するいかなる段階においても、加工時又は加工後の製品の使用時においても配合することが可能である。

【0037】本発明の複合体は上記の組成物と、熱可塑性樹脂とを熱融着させた複合成形体である。上記の組成物は既に述べたように、人が直接触れる場所に使用され、優れた感触を提供することができるが、材料として非常に柔軟な為、用途により硬い材料との複合化が望ましいことがある。この際、本組成物は熱可塑性樹脂と接着剤なしで複合化が可能である。この複合化は、射出成形であれば、2色成形機、押出成形であれば多層押出機として既に公知である成形機、成形法を使用することができる。射出成形の場合、熱可塑性樹脂、本発明の柔軟な組成物、何れから先に成形してもかまわない。なお、熱可塑性樹脂としては、リサイクル性、耐熱性及び剛性の観点から、ポリプロピレン系樹脂が好ましい。更にポリプロピレン系樹脂として汎用のポリプロピレン以外にガラス繊維、タルク等の無機フィラーで強化した高い剛性のものを効果的に用いることができる。

【0038】本発明によるエラストマー組成物および複合成形体の用途としては、自動車部品用途では、インストルメントパネル、ドアトリム、センターピラー、コンソールボックス、グローブボックス、アームレスト、ステアリングホイールパッド等の各種内装材表皮、及びパッキン材がある。家電用途では家電機器本体の表皮層、足ゴム、各種パッキン材等がある。スポーツ用品ではゴルフクラブのグリップ、テニス、バドミントンのラケットのグリップ等がある。また日用品雑貨類、玩具にも使用できる。

【0039】

【実施例】以下、実施例によって本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。尚、これらの実施例および比較例における物性測定に用いた試験方法は以下の通りである。

【0040】(1) ムーニー粘度(ML₁, 100℃)(以下「粘度」という。):ASTMD-927-57Tに準拠した。EPDMの粘度(ML₁)については下式で算出した。

$$\log(ML_1/ML_2) = 0.0066(A_{PHR})$$

ML₁: EPDMの粘度

ML₂: 油展EPDMの粘度

A_{PHR}: EPDM 100重量部当たりの油展量

(2) 硬度:ASTMD-2240に準拠した。

(Aタイプ、瞬間値)

(3) 破断点応力: J I S K - 6 3 0 1 に準拠した。(J I S - 3 号ダンベル、引張り速度 2 0 0 mm/min)

(4) 破断点伸び: 同上

(5) 圧縮永久歪み: J I S K - 6 3 0 1 に準拠した。(7 0℃または 1 0 0℃、2 2 H r、圧縮率 2 5 %)

(6) 射出成形: 日精樹脂 F S - 7 5 N 型射出成形機使用

成形温度 2 2 0℃、金型温度 5 0℃、射出 1 0 秒、冷却 3 0 秒、射出圧力は金型内に完全に充填する為に必要な最低充填圧力プラス 2 . 5 k g / c m²、金型形状 1 5 0 mm × 9 0 mm × 2 mm ピンゲード使用。

(7) ベタツキ感

射出成形品について以下の方法を実施直接指で触れ以下のように判定した。

○: ベタツキ感がなく、良好な感触

△: ベタツキ感が若干感じられる

×: ベタツキ感がかなり感じられる

(8) 軟化剤ブリード

2 × 9 0 × 1 5 0 mm の射出形成平板より 2 9 mm φ の円板状試験片 6 ケを打抜き、この円板を 6 枚重ねる際、中央に 5 0 × 5 0 mm の市販のコピー紙をはさみ込む。この試料に、圧縮永久歪の測定治具 (J I S K 6 3 0 1) を用いて 2 5 % の歪をかけ、7 0℃、2 2 h r 状態調整を行ったあと、コピー紙を取り出し紙への軟化剤のしみ出しを観察した。判定は以下のとおり

○: 軟化剤のしみ出しがほとんど観察されない

△: 軟化剤のしみ出しが若干観察される

×: 軟化剤のしみ出しが多く観察される

【0 0 4 1】実施例 - 1

第 1 工程

粘度: 2 4 2、プロピレン含量: 2 8 %、ヨウ素価 1 2 の E P D M (E P D M - 1 とする。)のヘキサソル溶液中に E P D M 1 0 0 重量部当たり、鉱物油系軟化剤として出光興産、ダイアナプロセスオイル P W 3 8 0 (軟化剤 - 1 とする。)を 1 0 0 重量部添加し、その後スチームストリップングで脱溶媒して油展 E P D M を作成した。この油展 E P D M 2 2 8 重量部と、数平均分子量 3 1, 0 0 0 のポリスチレンブロック A、数平均分子量 1 8 0, 0 0 0 の完全水添ブタジエンブロック共重合体 B からなる A - B - A 構造を有するブロック共重合体 (S E B S とする) 1 0 0 重量部、メルトフローレート (J I S K 7 2 1 0 準拠、2 3 0℃) が 3 つのプロピレン - ブテン共重合体 (ブテン含量: 2 3 %、P P - 1 とする。) 2 8 重量部、及び N, N - m - メタフェニレンビスマレイミド 2 . 9 重量部とをバンバリーミキサーで 1 7 0 ~ 2 0 0℃、7 分間混練した後、押出機を用いてペレット状マスターバッチを作成した。次いでマスターバ

ッチ 1 0 0 重量部当たり 0 . 2 4 重量部で 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサソ

(パーオキド - 1 とする。)をヘンシェルミキサーを用いて均一ブレンド操作を行った。このブレンド物を強混練力の得られる 2 軸混練押出機を用い、2 5 0℃ ± 1 0℃ で 7 0 秒間動的熱処理を行い、ペレット化した。

【0 0 4 2】第 2 工程

第 1 工程で得られた部分架橋物、メルトフローレートが 7 のプロピレン - エチレンランダム共重合体 (エチレン含量 4 . 7、P P - 2 とする。)、及び鉱物油系軟化剤として出光興産ダイアナプロセスオイル P W 9 0 (軟化剤 - 2 とする。)を帯電防止剤としてステアリン酸モノグリセライド (帯電防止剤 - 1 とする。)を滑剤としてエルカ酸アミド (滑剤 - 1 とする。)をそれぞれ表 - 1 に表す比率でバンバリーミキサーを用いて混練し、さらに押出機を用いてペレット化した。この組成物を用いて射出成形を行ない、その射出成形品を使用して物性の評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

【0 0 4 3】実施例 - 2

第 1 工程

実施例 - 1 に於て、S E B S を 5 0 重量部用いた以外は、実施例 - 1 と同じ。

第 2 工程

第 1 工程で得られた部分架橋物、S E P S、P P - 2、及び軟化剤 - 2 を表 - 1 に示す比率で混練した他は、実施例 - 1 と同じ。

【0 0 4 4】実施例 - 3

第 1 工程

実施例 - 2 に於て、水添ブロック共重合体として S E B S の替わりに (株) クラレ社製のセプトン 2 0 0 6 (S E P S とする) を 2 0 重量部用いた以外は、実施例 - 2 と同じ。

第 2 工程

実施例 - 2 に於て用いた S E P S を 8 0 重量部とした以外は、実施例 - 2 と同じ。実施例 - 2 ~ 3 の結果を第 1 表に示す。

【0 0 4 5】比較例 - 1

第 1 工程

実施例 - 1 に於いて S E B S および S E P S を添加しなかった以外は、実施例 - 1 と同じ。

第 2 工程

バンバリーミキサーで混練する際に、第 1 工程で得られた部分架橋物、S E P S、P P - 2、軟化剤 - 2 を表 - 2 に示す比率で混練した他は、実施例 - 1 と同じ。

【0 0 4 6】比較例 - 2

比較例 - 1 に於て、S E P S の代わりに S E B S を用いた他は、比較例 - 1 に同じ。比較例 - 1、2 の結果を表 - 1 に示す。

【0 0 4 7】実施例 - 4

日精樹脂工業 (株) 製、F S 1 6 0 S 2 5 S E N 型 2 色

10

20

30

40

50

射出成形機を用いて複合成形体（図-1、2）を作成した。具体的にはまず230℃でポリプロピレン（住友化学工業（株）製、住友ノーブレンBPW5044E）で図-2中の1の部分を作成し、次いで実施例3に示した材料を210℃で図-2中の2の部分を作成した。得られた成形体は両層が完全に熱融着しており、軟質層表面

の感触は柔軟でベトツキもなく良好であった。また、裏打ちされた樹脂層により荷重をかけても形状保持性は良好であった。

【0048】

【表1】

| | | 実施例1 | | 実施例2 | | 実施例3 | | 比較例1 | | 比較例2 | |
|-------------|----------------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | | 第一工程 | 第二工程 | 第一工程 | 第二工程 | 第一工程 | 第二工程 | 第一工程 | 第二工程 | 第一工程 | 第二工程 |
| SEBS | | 100 | | 50 | 50 | | | | | | 100 |
| SEPS | | | | | | 20 | 80 | | 100 | | |
| 油展EPDM | EPDM-1 | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | |
| | 軟化剤-1 | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | | 114 | |
| PP-1 | | 28 | | 28 | | 28 | | 28 | | 28 | |
| PP-2 | | | 10 | | 10 | | 10 | | 10 | | 10 |
| PP-3 | | | | | | | | | | | |
| 軟化剤-2 | | | 150 | | 150 | | 150 | | 150 | | 150 |
| パーオキサイド-1 | | 0.84 | | 0.84 | | 0.84 | | 0.84 | | 0.84 | |
| 架橋助剤-1 | | 2.9 | | 2.9 | | 2.9 | | 2.9 | | 2.9 | |
| 帯電防止剤-1 | | | 0.78 | | 0.78 | | 0.78 | | 0.78 | | 0.78 |
| 滑剤-1 | | | 0.36 | | 0.36 | | 0.36 | | 0.36 | | 0.36 |
| 混練機 | | 二軸 Extr. | ハンパリー ミキサー | 二軸 Extr. | ハンパリー ミキサー | 二軸 Extr. | ハンパリー ミキサー | 二軸 Extr. | ハンパリー ミキサー | 二軸 Extr. | ハンパリー ミキサー |
| 硬度ショアーA | | 32 | | 32 | | 34 | | 35 | | 37 | |
| 引張 | 破断点強度(kg/cm ²) | 50 | | 45 | | 42 | | 35 | | 36 | |
| | 破断点伸び(%) | 720 | | 650 | | 620 | | 570 | | 570 | |
| 圧縮永久歪70℃(%) | | 29 | | 28 | | 29 | | 29 | | 29 | |
| ベタツキ感 指触 | | △ | | ○ | | ○ | | ○ | | ○ | |
| 軟化剤ブリード | | ○ | | ○ | | ○ | | ○ | | ○ | |

【0049】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、TPEとしてショアーA硬度で45未満の非常に柔軟で、かつベタツキ感、軟化剤のブリード等の問題がなく、さらに機械的強度のより優れた熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物を用いた複合成形体を提供するこ

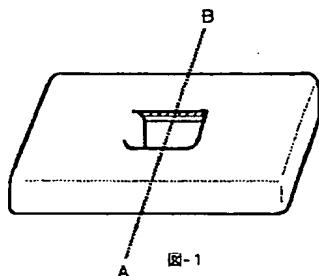
とができた。

【図面の簡単な説明】

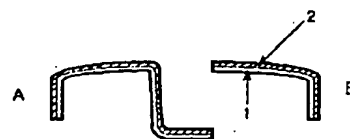
【図1】実施例-4にて作成した複合成形体の外観を示す図である。

【図2】図1におけるA-B断面図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 8 K 5/20

C 0 8 L 23/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

L C D

L C N

C 0 8 K 5/20

C 0 8 L 23/00

L C D

L C N